

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CERTIFIED COPY OF

PRIORITY DOCUMENT

Application Date: 2003 04 14

Application Number: 03 1 14242.7

Application Type: Invention

Title: Compounds of Lithium Nickel Cobalt Metal Oxide and Their
Methods of Fabrication.

Applicant: BYD LTD.

Inventors: Chuanfu Wang, Zhanfeng Jiang, Huiquan Liu, Junqing Dong

People's Republic of China
Commissioner of the State Intellectual
Property Office (signed) Wang Jingchuan
January 5, 2004

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003 04 14

申 请 号： 03 1 14242.7

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 锂镍钴金属复合氧化物及其制造方法

申 请 人： 比亚迪股份有限公司

发明人或设计人： 王传福； 姜占峰； 刘会权； 董俊卿

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王秉川

2004 年 1 月 5 日

权 利 要 求 书

1. 一种锂镍钴金属复合氧化物,以化学式表示为 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ ($0.97 \leq a \leq 1.05$, $0.01 \leq b \leq 0.30$, $0 \leq c \leq 0.10$, M 为 Mn、Al、Ti、Cr、Mg、Ca、V、Fe 和 Zr 中的一种或几种), 其特征在于:该氧化物的 X-射线衍射图($\text{CuK}\alpha$)上,其(003)晶面上的衍射峰强度 I_{003} 与(104)晶面上的衍射峰强度 I_{104} 的比值 I_{003}/I_{104} 大于 1.20。

2. 如权利要求 1 所述的锂镍钴金属复合氧化物,其特征在于:所述锂镍钴金属复合氧化物的平均颗粒直径在 $1 \mu\text{m}$ 到 $20 \mu\text{m}$ 之间, BET 比表面积在 0.2 到 $10 \text{m}^2/\text{g}$ 之间。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的任一锂镍钴金属复合氧化物的制造方法,其特征在于,此方法包括如下步骤:

(1) 高钴氢氧化镍的制备:采用向混合均匀的硫酸钴和硫酸镍溶液中加入氨水制备得到高钴氢氧化镍,其结构可以表示为 $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2$;

(2) 锂镍钴金属复合氧化物: victory

a. 取锂化合物和上述 $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2$ 、M 化合物按化学计量比球磨混合均匀,在氧气氛围下、 600°C 至 720°C 之间的温度下焙烧 1~10 小时;

b. 将步骤 a 的产物在在氧气氛围下、 750°C 至 900°C 之间的温度下焙烧 8~20 小时;

c. 将步骤 b 所得产物淬冷、球磨、筛分即可得到化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 的锂镍钴金属复合氧化物。

4. 如权利要求 3 所述锂镍钴金属复合氧化物的制造方法,其特征在于:步骤 (2) 的 a 步骤中, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{M})$ 的比例在 1.01~1.10 之间。

5. 如权利要求 3 所述锂镍钴金属复合氧化物的制造方法,其特征在于:步骤 (2) 的 a 和 b 步骤中, 氧气氛围约为一个大气压。

6. 如权利要求 3 所述锂镍钴金属复合氧化物的制造方法,其特征在于:在焙烧过程中,反应混合物的厚度不超过 5 厘米。

7. 如权利要求 3 所述锂镍钴金属复合氧化物的制造方法,其特征在于:在焙烧结束后,反应混合物在干燥的空气中淬火。

8. 如权利要求 3 所述锂镍钴金属复合氧化物的制造方法,其特征在于:

所述锂镍钴金属复合氧化物材料中 Co 的摩尔含量 $Co / (Co + Ni + M)$ 在 0.10 到 0.30 之间。

说 明 书

锂镍钴金属复合氧化物及其制造方法

【技术领域】

本发明涉及一种非水二次电池正极材料及其制造方法，特别涉及一种锂镍钴金属复合氧化物及其制造方法。

【背景技术】

近年来，随着各种便携式电子产品的广泛使用，锂离子二次电池以其诸多优越的性能如电压高、比能量大、自放电小以及无记忆效应等备受青睐。其中，锂电池使用的正极材料主要是嵌入式化合物，目前综合性能最好的正极材料是钴酸锂 LiCoO_2 材料。

但是 LiCoO_2 材料的价格昂贵且来源短缺。因此，作为 LiCoO_2 材料的替代品，人们建议使用锂锰复合氧化物或锂镍复合氧化物。对于锂锰复合氧化物，存在着材料的理论容量较低的问题，而且在反复充放电循环过程中或是在较高温度下，容量降低幅度较大。

另一方面，锂镍复合氧化物虽然不存在锂锰复合氧化物的缺点，但具有和 LiCoO_2 相同晶体结构的 LiNiO_2 ，性能要比 LiCoO_2 差。因为 Ni^{3+} 离子和 Co^{3+} 离子相比， Ni^{3+} 离子易还原成 Ni^{2+} 离子，而 Ni^{2+} 离子和 Li^+ 离子的大小差不多 ($r\text{Ni}^{2+} = 8.7\text{nm}$, $r\text{Li}^+ = 9.0\text{nm}$)， Ni^{2+} 离子和 Li^+ 离子彼此易于互相取代，形成没有电化学活性的“岩盐磁畴”，导致电池容量降低。

在制备 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料时，人们一般采用混合锂化合物、镍化合物和钴化合物进行高温焙烧的方法。

在 Chen. Express, 6, 161191 文献中，给出了一种 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料的执照方法：将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 LiOH 的溶液一起混合，然后在 90°C 下先将此混合物初步干燥，再于 800°C 的空气中热处理，由此制得产物。

日本公开说明书平-2000-058053 中公开了一种 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料的合成方法：按一定比例混合锂盐、钴盐和镍盐，在 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 下，干燥无二氧化碳空气氛围中焙烧 2 小时以上，研磨，再在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 焙烧 2h 以上，得到需要的材料。

此外，由于 Ni^{3+} 离子在较高温度下容易还原成 Ni^{2+} 离子，人们又采用先将 Ni^{2+} 离子氧化成 Ni^{3+} 离子，再在较低温度下焙烧反应混合物的方法制备 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料。

在中国公开专利 CN1142691A 中，给出了一种使用含钴的氧-镍氢氧化物 $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{OOH}$ 和一种锂化合物为原料，在 $400\sim500^\circ\text{C}$ 下进行热处理的方法来制备 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料。

上面用于合成 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料的方法中，都存在结晶程度不够，结构不均匀、比表面积不够大等缺点，获得的正极活性材料的电化学性能较差。

【发明内容】

本发明的目的是提供一种结晶程度高、晶型完整、电化学性能良好的锂镍钴氧复合氧化物。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：

一种锂镍钴金属复合氧化物，其化学式表示为 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ ($0.97 \leq a \leq 1.05$, $0.01 \leq b \leq 0.30$, $0 \leq c \leq 0.10$, M 为 Mn、Al、Ti、Cr、Mg、Ca、V、Fe 和 Zr 中的一种或几种)，其中该氧化物的 X-射线衍射图 ($\text{CuK}\alpha$) 上，其 (003) 晶面上的衍射峰强度 I_{003} 与 (104) 晶面上的衍射峰强度 I_{104} 的比值 I_{003}/I_{104} 大于 1.20。

为了防止“岩盐磁畴”的形成，可以采用其它金属元素部分取代镍，如钴、锰、铁等，其中以钴取代的锂镍钴复合氧化物 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 表现出更为优异的综合性能。

在检验是否有“岩盐磁畴”的形成时，可以从材料的 X-射线衍射图 ($\text{CuK}\alpha$) 上，其 (003) 晶面上的衍射峰强度 I_{003} 与 (104) 晶面上的衍射峰强度 I_{104} 的比值 I_{003}/I_{104} 来检验，一般来说大于 $I_{003}/I_{104} > 1.20$ 时，可以认为材料中基本没有“岩盐磁畴”形成。

一种锂镍钴金属复合氧化物的制造方法，其包括如下步骤：

(1) 高钴氢氧化镍的制备：采用向混合均匀的硫酸钴和硫酸镍溶液中加入氨水制备得到高钴氢氧化镍，其结构可以表示为 $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2$ 。

(2) 锂镍钴金属复合氧化物：

a. 取锂化合物和上述 $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2$ 、M 化合物按化学计量比球磨混合均匀，在氧气氛围下、 600°C 至 720°C 之间的温度下焙

烧 1~10 小时。

- b. 将步骤 a 的产物在氧气氛围下、750℃至 900℃之间的温度下焙烧 8~20 小时，
- c. 将步骤 b 所得产物淬冷、球磨、筛分即可得到化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 的锂镍钴金属复合氧化物。

优选步骤 (2) 的 a 步骤中，为了弥补高温焙烧过程中锂的挥发，必须适量增加锂化合物的用量，在反应物配比中，应该保证 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{M})$ 在 1.01~1.10 之间。

优选步骤 (2) 的 a 和 b 步骤中，氧气氛围约为一个大气压。

本发明的优点在于：依据本发明制备的 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 材料作为正极板显示出优异的性能，随着充放电过程的电容量降低很小，而且放电电位的变化也很小，同时避免了“岩盐磁畴”的形成。

下面参照附图结合实例对本发明作进一步的说明。

【附图说明】

图 1 是本发明制备的 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 材料放大 2000 倍的扫描电镜图像。

图 2 是实施例和对比例中备制的各正极材料的 X-射线衍射谱图 ($\text{CuK}\alpha$) 的对比示意图。

图 3 是实施例和对比例中备制的各正极材料随着充放电循环，其放电比容量的变化曲线对比示意图。

【具体实施方式】

本发明提供一种 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ ($0.97 \leq a \leq 1.05$, $0.01 \leq b \leq 0.30$, $0 \leq c \leq 0.10$, M 为 Mn、Al、Ti、Cr、Mg、Ca、V、Fe 和 Zr 中的一种或几种) 材料及其制造方法，该 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 材料的外貌如图 1 所示。

为了得到金属离子排列均匀的正极材料，减少 Ni 和 Co 的合成反应中的再排列，本发明采用向混合均匀的硫酸钴和硫酸镍溶液中加入氨水制备得到高钴氢氧化镍，其结构可以表示为 $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2$ 。使用高钴氢氧化镍的好处在于，高钴氢氧化镍可以制备成球形，只要在 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 材料制备过程中不破坏该球形，就可以得到球形的材料，这样不仅可以得到形貌较好的产物，而且只要通过控制高钴球镍的粒径就可以控制所需材料的粒径。

反应中使用的锂化合物可以是氢氧化锂、氧化锂、过氧化锂、碳酸锂、

硝酸锂等锂化合物，从成本考虑，一般使用碳酸锂。

高钴球镍、碳酸锂和 M 化合物按一定比例配制并混合均匀，在高温下分两段进行焙烧。首先在 600℃至 720℃之间的温度下进行焙烧，焙烧时间为 1~10 小时，进行球镍的分解和 Ni²⁺离子的氧化过程；再在 750℃至 900℃之间的温度下进行焙烧，焙烧时间为 8~20 小时，完成 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 晶粒的生长过程。

由于 Ni³⁺离子在温度高于 600℃以上时又会还原成 Ni²⁺离子，因此需要氧气氛围来抑制该反应的进行。根据实验，焙烧过程应该在氧分压约为大气压的条件下进行。

在配制反应混合物时，为了弥补高温焙烧过程中锂的挥发，必须适量增加锂化合物的用量，但是由于该反应不能在过高温度下焙烧，也不能焙烧过长时间，锂化合物过量太多会引起产物中杂相的存在。因此在反应物配比中，应该保证 Li/(Ni+Co+M) 在 1.01~1.10 之间。

在第一阶段的焙烧过程中，由于选用的温度超过常用锂化合物例如氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂等的熔点，所以锂化合物处于熔融状态下，为了避免反应物中部分缺锂区域和部分富锂区域的存在，反应物的厚度应该不超过 5 厘米。

$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 材料在高温和低温下具有不同的结构，而只有六方层状岩盐结构的高温相结构具有电化学活性，因此需要将产物淬冷以保留产物的高温相结构。

按本发明方法制造的锂镍钴金属复合氧化物的平均颗粒直径在 1 μm 到 20 μm 之间，BET 比表面积在 0.2 到 1.0 m^2/g 之间。

实施例 1

将粒径为 8~10 μm 的高钴球镍 $\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.19}(\text{OH})_2$ 和 0.52 倍摩尔当量的碳酸锂球磨混合后，将混合物平铺成 2 厘米的薄层，置于 650℃，氧气气氛下焙烧 6 小时，再于 800℃下焙烧 16 小时，这样制得本发明的 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 正极材料。

实施例 2

与实施例 1 不同之处在于，本实施例中使用的反应物为高钴球镍 $\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.19}(\text{OH})_2$ 、二氧化锰和酸锂按摩尔比 0.95:0.05:0.52 混合。制备得到 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。

实施例 3

与实施例 1 不同之处在于，本实施例中使用的反应物为高钴球镍 $\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.19}(\text{OH})_2$ 、氢氧化铝和酸锂按摩尔比 0.95:0.05:0.52 混合。制备得到 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。

对比例 1

制造过程同实施例 1，不同之处在于本实施例中，反应体系处于空气气氛中。

对比例 2

制造过程同实施例 1，不同之处在于本实施例中，使用的反应物为氢氧化镍、四氧化三钴和碳酸锂按摩尔比 0.81: 0.06: 0.52 混合。

对比例 3

将粒径为 $8\sim10\mu\text{m}$ 的氢氧化镍与碳酸锂按摩尔比 1:0.52 混合后，将混合物在 750°C ，空气氛围中焙烧 16 小时，得到 LiNiO_2 正极材料。

“岩盐磁畴”的实验

使用日本理学公司 (Rigaku) 生产的型号为：D/MAX 2200PC 型 XRD 对各实施例和比较例所生产正极材料进行 X-射线衍射图 (CuK α) 实验，实验条件为：采用 Cu 靶，电压为 40kV, 电流为 20mA。通过实验获得的 X-射线衍射图 (CuK α) 如图 2 所示：在实施例 1~3 中，其 (003) 晶面上的衍射峰强度 I_{003} 与 (104) 晶面上的衍射峰强度 I_{104} 的比值 $I_{003}/I_{104}>1.20$ ，可以认为材料中基本没有“岩盐磁畴”形成。在比较例 1~3 中，其 (003) 晶面上的衍射峰强度 I_{003} 与 (104) 晶面上的衍射峰强度 I_{104} 的比值 $I_{003}/I_{104}<1.20$ ，认为材料中有“岩盐磁畴”形成。

充放电实验

通过混合 90% 重量的上述六种正极材料、4% 重量的乙炔黑、4% 重量的聚偏二氟乙烯，以 N-甲基-2-吡咯烷酮作为分散剂，制备正极复合物。然后在 150°C 下真空烘干，将 N-甲基-2-吡咯烷酮完全蒸发。将得到的正极复合物与圆形镍网一起压制成正极片，在 $170\sim180^\circ\text{C}$ 真空环境下烘 4 小时。使用圆形的锂金属片作为负极，以制备的正极片作为正极，以含有 1M LiPF₆ 的碳酸甲乙脂和碳酸二乙脂的混合物作为液体电解质，组装成三电极体系电池。将得到的电池以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流进行充放电循环实验。请参考图 3。

表 1 各正极材料的结构性能和电化学性能

| 实验 | 正极材料 | I_{003}/I_{104} | 初始放电比容量/mAh/g | 100循环后放电比容量/mAh/g |
|-------|--|-------------------|---------------|-------------------|
| 实施例 1 | $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ | 1.37 | 180 | 166 |
| 实施例 2 | $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ | 1.33 | 176 | 168 |
| 实施例 3 | $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ | 1.34 | 175 | 167 |
| 对比例 1 | $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ | 1.11 | 174 | 133 |
| 对比例 2 | $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ | 1.15 | 175 | 145 |
| 对比例 3 | LiNiO_2 | 0.91 | 174 | 88 |

从表 1 中的数据可以看出,按本发明方法合成的 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 正极材料无论是在结构性能还是在电化学性能上都比传统方法得到的同种材料改善很多。显示出高能量密度和优异的充放电循环寿命性能,并且其中 Co 的含量要比目前应用的 LiCoO_2 正极材料少很多,从而降低了成本,具有很高的经济价值。

说 明 书 附 图

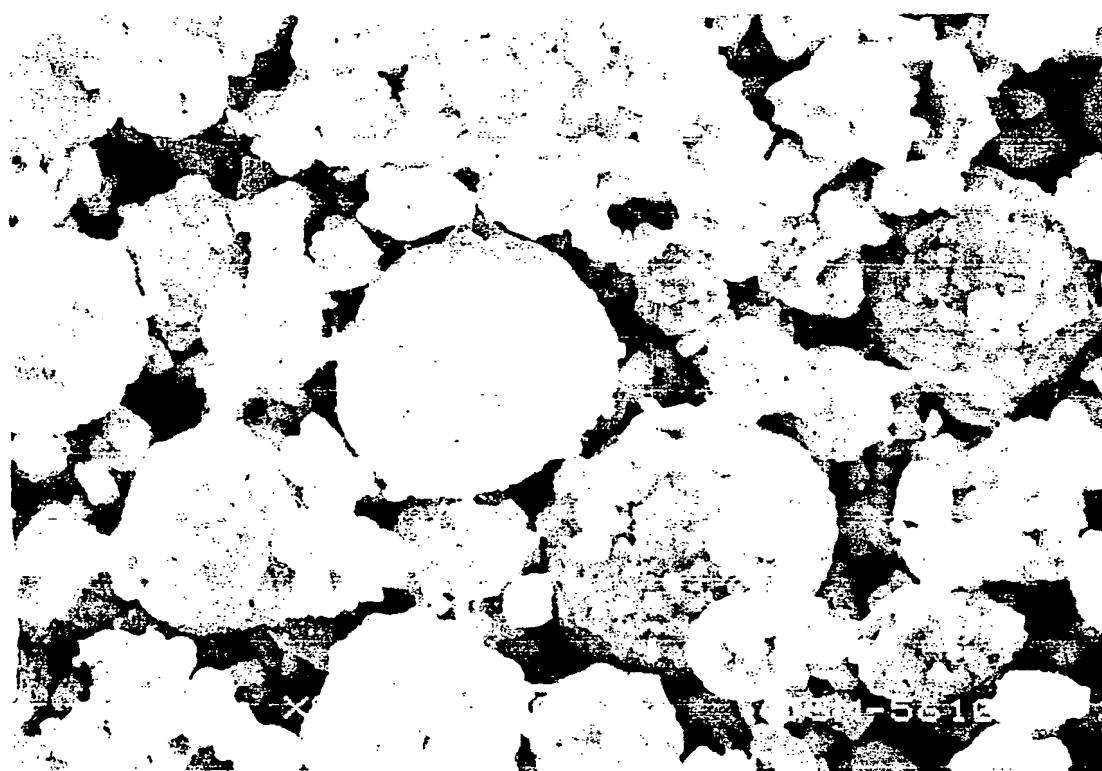


图 1

说 明 书 附 图

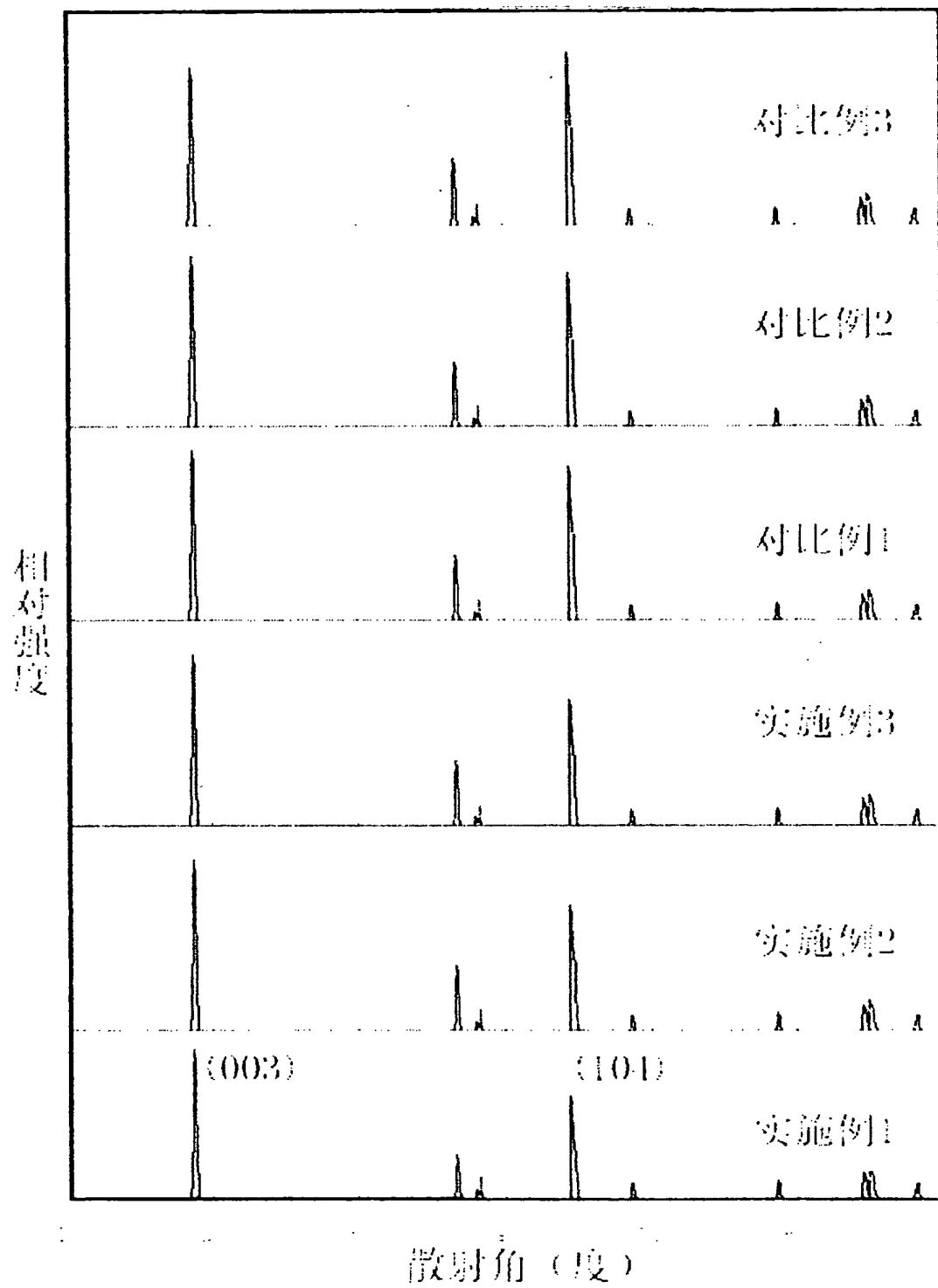


图 2

说 明 书 附 图

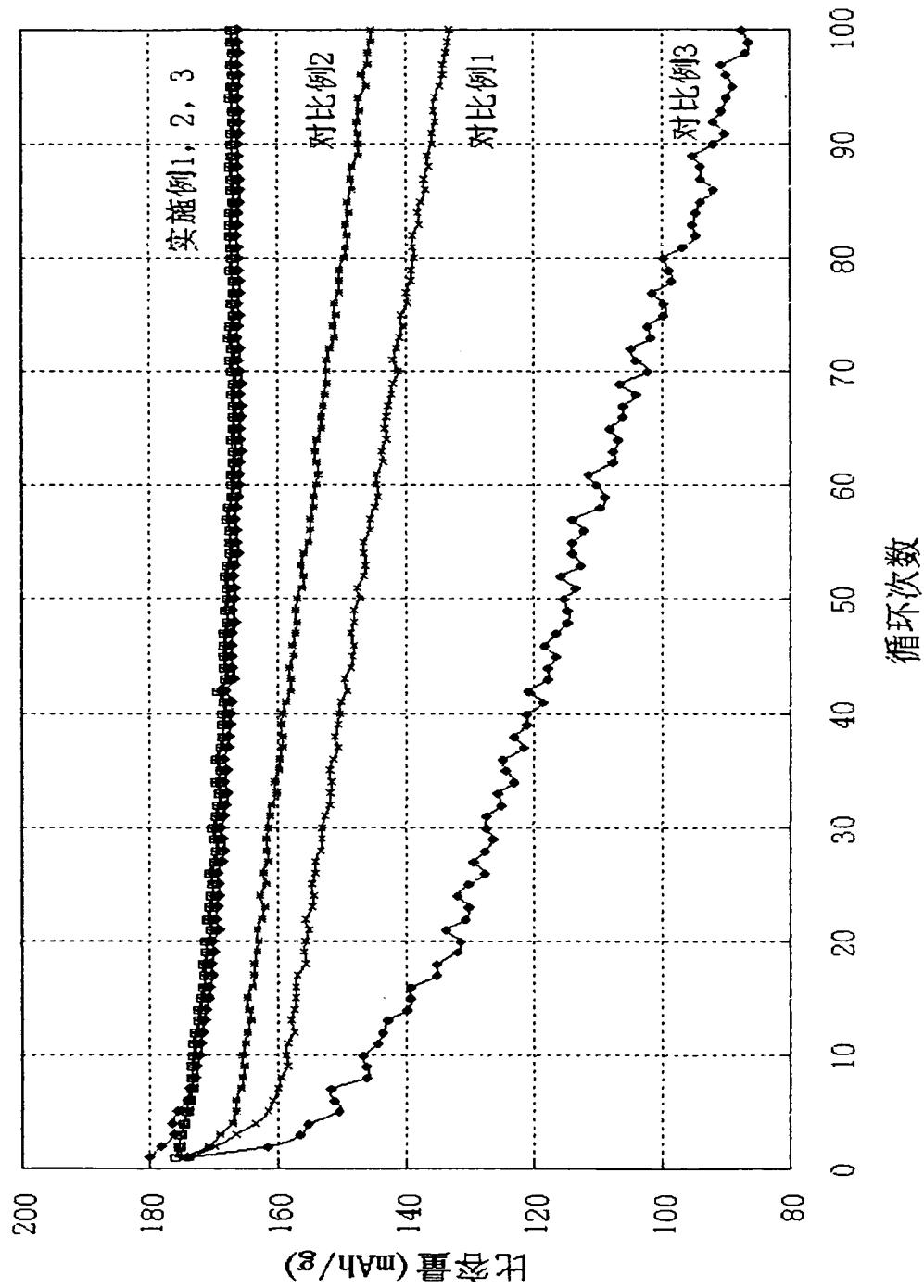


图 3